Faculté des sciences
**LMD (ST- SM- SNVI)**

Support de cours
Chimie 2

# CHAPITRE IV – Thermochimie

***Enseignant : Dr. Ramdane BENAZOUZ***

(Mise à jour : 28/2/2009)

***A la mémoire du Dr Hocine Challal***

Université M'hamed Bougara- BOUMERDES

**- 2009 -**

# **Chapitre 4 : THERMOCHIMIE**

## 1-APPLICATION DU 1$^{ER}$ PRINCIPE AU SYSTEME CHIMIQUE

Interprétation mathématique

La réaction chimique est un système qui évolue d'un état initial à un état final avec absorption ou émission de la chaleur (les réactions qui n'échangent pas de chaleur sont athermiques).

L'évolution se poursuit soit à volume constant soit à pression constante. Le plus souvent on considère les transformations chimiques comme des systèmes thermodynamiques qui évoluent à pression constante.

L'expression analytique du 1$^{er}$ principe est la suivante :

$\Delta U = Q + W$

$\Delta U = Q - P(V_2-V_1)$

$U_2-U_1 = Q_P - P(V_2-V_1)$

En rassemblant les termes qui correspondent à l'état initial et à l'état final on obtient

$(U_2+PV_2) - (U_1+PV_1) = Q_p$

Où le terme U+PV indique à l'état du système qu'on représente par H, la fonction enthalpie, fonction d'état étant donné qu'elle est fonction de U,P et V relatifs à l'état du système.

$\Delta H = Q_p$, la variation de l'enthalpie.

$H_2 - H_1 = Q_p$

Cette fonction sert à décrire les effets thermiques qui apparaissent dans les réactions chimiques qui se déroulent à pression constante. L'unité de l'enthalpie est celle de l'unité d'énergie symbolisée par « ue »

1 ue = 1cal

D'autres unités telles que le joule et les multiples sont utilises de temps à autre

(1J = $10^{-3}$ KJ, 1cal = 4,18 J).

Dans les cas de la consommation ou de la production des gaz, la transformation est suivie d'une variation importante de volume. En phase liquide ou solide et contrairement à la phase gaz, la variation du volume est négligeable.

Réaction en phase liquide ou solide, $\Delta V \approx 0$

$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \Rightarrow \Delta H = \Delta U$

Réaction en phase gaz, $\Delta V \neq 0$

$\Delta H = \Delta U + \Delta n (RT)$, les gaz pris comme parfaits.

Quand $\Delta H < 0$, la réaction absorbe de la chaleur. Dans ce cas, elle est <u>exothermique</u>.

Dans le cas contraire, $\Delta H > 0$, la réaction dégage cependant de la chaleur et donc elle est <u>endothermique</u>.

*Exemple1 :*
*Le passage d'une mole de glace à l'état liquide à 0°c et à 1 atm s'effectue avec une absorption de chaleur égale à 1440 cal. Les volumes molaires de la glace et de l'eau liquide sont respectivement 0,0196 et 0,0180 litre.*

*Solution :*
*La pression est constante et égale à 1 atm. La chaleur qui accompagne le passage d'une mole d'eau à l'état de vapeur,* $Q_p = \Delta H$

$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$

*Le travail enregistré dans ce cas,*

$P\Delta V = P(V_2 - V_1) = 1.(0{,}0180 - 0{,}0196)$
$= - 1{,}6.10^{-3}$ l.atm $= - 0{,}039$ cal

*Cette variation est négligeable et donc* $\Delta H \approx \Delta U$

*Exemple2*
*L'oxydation du carbone en monoxyde de carbone à 298K et 1atm est de -26,416 cal.*

$C + ½\, O_2 = CO$

*Discuter les valeurs de* $\Delta H$ *et* $\Delta U$

*Solution :*

$Q_p = \Delta H = - 26{,}416$ cal

$P\Delta V = \Delta nRT = ½ .1, 987.298 = 296{,}063$ cal

$\Delta U = \Delta H - \Delta nRT$
$= -26{,}416 - 296{,}063 = -322{,}479$ cal.

I- L' EFFET THERMIQUE

1) température constante - loi de Hess

Les réactions chimiques se déroulent généralement à pression constante, la quantité de chaleur mise en jeu.

$Qp = \Delta H$

Au cours d'une réaction chimique la somme des variations de l'enthalpie des différents constituants représente la variation de l'enthalpie de cette réaction entre les 2 états initial et final.

$\Delta H = \sum \upsilon_i H_i$, $\upsilon$ est le coefficient stoechiométrique du constituant i
Hi est l'enthalpie du constituant i

$\upsilon i > 0$ pour les produits
$\upsilon i < 0$ pour les réactifs
} réactions de formation

$\upsilon i < 0$ pour les produits
$\upsilon i > 0$ pour les réactifs } réactions de combustion

La relation explicite pour ces types de réactions

$\Delta H_r = \sum \upsilon iHi$,(produits) - $\sum \upsilon iHi$,(réactifs)

$\Delta H_r = - \sum \upsilon iHi$,(produits) + $\sum \upsilon iHi$,(réactifs)

Pour une réaction de type

$a A + bB \longrightarrow cC + dD$ $\upsilon i = a, b, c\ d$ ……

<u>l'etat standart (T=298 K)</u>

la variation de l'enthalpie des réactions à l'état standart prend en considération uniquement les enthalpies de formation des différents constituants à T298K

2) <u>cycle de Hess</u>

Le cycle de Hess se base sur la loi de Hess

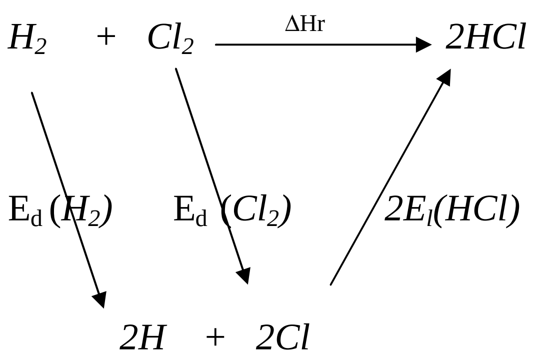
$\Delta H = \sum \upsilon iHi$

Etant donné que l'enthalpie est une fonction d'état et qu'elle ne dépend pas du chemin suivi mais uniquement de l'état final et initial de la réaction, le cycle propose un chemin différent qui aboutit au même état final à partir du même état initial.

*Exemple*

$H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2HCl$ *état moléculaire*

$2H + 2Cl \longrightarrow 2HCl$ *état atomique*




L'énergie de dissociation $E_d$ est l'inverse de l'énergie de liaison $E_l$

$E_d(H_2) = - E_l(H_2)$

$\Delta H = E_d(H_2) + E_d(Cl_2) + 2E_l(HCl)$

$\Delta H = - E_l(H_2) - E_l(Cl_2) + 2E_l(HCl)$

## I- L'EFFET DE LA TEMPERATURE- loi de Kirchhoff

1) Cp est indépendante de la température

$$\Delta H = \Delta H^{\circ}_{298} + \int \Delta cpdT$$

$$\Delta H_T = \Delta H^{\circ} + \Delta Cp \int_{268}^{T} dT$$

$$\Delta H_T = \Delta H^{\circ}_{298} + \Delta Cp\,(T - 298)$$

$\Delta Cp = \sum \upsilon i C_p i$,(produits) - $\sum \upsilon i C_p i$,(réactifs)

3) $c_p$ est fonction de la température

$$\Delta H_T = \Delta H^{\circ}_{298} + \int_{268}^{T} \Delta Cp dT$$

$$\Delta H_T = \Delta H^{\circ}_{298} + \int_{268}^{T} (a + bT + cT^{-2}) dT + L$$ où L est la chaleur latente de transition

$$\Delta H_T = \Delta H^{\circ}_{298} + \int_{268}^{T} (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^{-2}) dT + (\sum L_{produits} - \sum L_{reactifs})$$ une réaction chimique, où Lest la chaleur latente de fusion, sublimation ou vaporisation.

♣*Formation de $C_2H_2$*

*La chaleur de formation de $C_2H_2$ peut être déterminé à partir des réactions suivantes :*

*$C + O_2 \longrightarrow CO_2(g)$ + ………………… $\Delta H_1$*

*$H_2 + ½O_2 \longrightarrow H_2O(l)$……………………………… $\Delta H_2$*

*$C_2H_2(g) + 5/2\, O_2 \longrightarrow 2CO_2(g) + H_2O(l)$ ……… $\Delta H_3$*

*$H_2\,(g)$.. $\longrightarrow 2H(g)$… ……………………… $E_d$*

*$\Delta H_1$= -312,5 KJ/mole,* *$\Delta H_2$=-295,8 KJ/mole* *$\Delta H_3$ = -1300 KJ/mole*

*Envisageons le cycle de Hess*

*$2C_S + H_{2\,g} + 5/2\, O_{2\,g} \xrightarrow{2\Delta H1 + \Delta H2} 2CO_2(g) + H_2O(l)$*

$\Delta H_f$ ↓ ↑ $\Delta H_3$

*$C_2H_2(g) + 5/2\, O_2$*

$$2\Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta H_f + \Delta H_3$$

$\Delta H_f = 2\Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3$

$\Delta H_f = 2(-312,5) + (-295,8) + 1300$

$\Delta H_f = + 379,2$ KJ

Combinaison algébrique

A partir de plusieurs réactions d'enthalpie connues on arrive à retrouver une équation dont l'enthalpie est recherchée.

(1) $CO_2$ (g) + $2H_2O$ (l) $\longrightarrow$ $CH_3OH$(l) + 3/2 $O_2$(g) ……. ΔH1

(2) H2 (g) + ½ $O_2$ (g) $\longrightarrow$ H2O (l) ……………………ΔH2

(3) CO (g) + ½ O2 (g) $\longrightarrow$ CO2(g) ……………………ΔH3

La réaction recherché est celle de la formation du méthanol à partir de CO et H2 c'est à dire la réaction de Fisher trop.

Trouvons l'enthalpie de formation de la réaction de Fisher trop en partant des réaction ci dessus sachant que les enthalpies de leurs réactions sont :

ΔH1= -638 KJ/mol

ΔH2=-285,8 KJ/mol

ΔH3 =-283 KJ/mol

Solution

$$CO + 2H_2 (g) \xrightarrow{\Delta H_r} CH_3OH(l)$$

$2(2) + (1) + (3) = \Delta H_r$

$2(\Delta H2) + (\Delta H1) + (\Delta H3) = \Delta H_r$

$\Delta H_r = - 216,6$ KJ

Effet de la température- loi de Kirchhoff

La loi de Kirchhoff consiste à déterminer l'enthalpie de réaction à une température T différente de celle de l'état standart. Autrement dit, sachant les enthalpies des différents constituants à l'état standart (298K) on arrive à retrouver la variation de l'enthalpie de la réaction à une température supérieure de l'état standart.

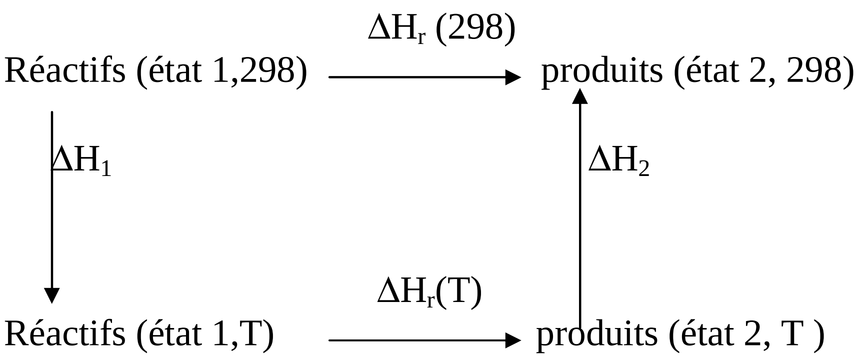
$$\text{Réactifs (état 1,298)} \xrightarrow{\Delta H_r (298)} \text{produits (état 2, 298)}$$

$\Delta H_1$ (Réactifs (état 1,298) $\downarrow$ Réactifs (état 1,T)) $\Delta H_2$ (produits (état 2, 298) $\downarrow$ produits (état 2, T))

$$\text{Réactifs (état 1,T)} \xrightarrow{\Delta H_r(T)} \text{produits (état 2, T)}$$

$\Delta H_r(T) = \Delta H_r(298) + \Delta H_2 - \Delta H_1$

$\Delta H_1$ - variation d'enthalpie des réactifs (298 K. $\longrightarrow$ T)
$\Delta H_2$ - variation d'enthalpie des produits (298 K. $\longrightarrow$ T)
Cette équation se retrouve en établissant un cycle



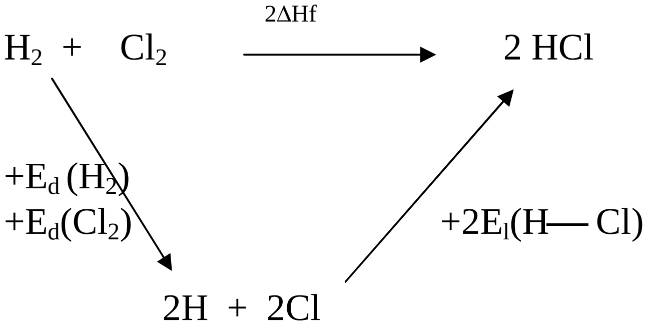

$\Delta H_{r298} = \Delta H_1 + \Delta H_r(T) + \Delta H_2$
$\Delta H_r(T) = \Delta H_r(298) - \Delta H_1 - \Delta H_2^*$
$\Delta H_1$ - variation d'enthalpie des réactifs (298 K. $\longrightarrow$ T)
$\Delta H_2^*$ - variation d'enthalpie des produits ( T $\longrightarrow$ 298 K)
$\Delta H_2^* = - \Delta H_2$
$\Delta H_r(T) = \Delta H_r(298) - \Delta H_1 + \Delta H_2$

$$\Delta H_1 = \int_{298}^{T} \Delta c_p \, dT$$

$$\Delta H_2 = \int_{298}^{T} \Delta c_p \, dT = - \int_{T}^{298} \Delta c_p dT$$

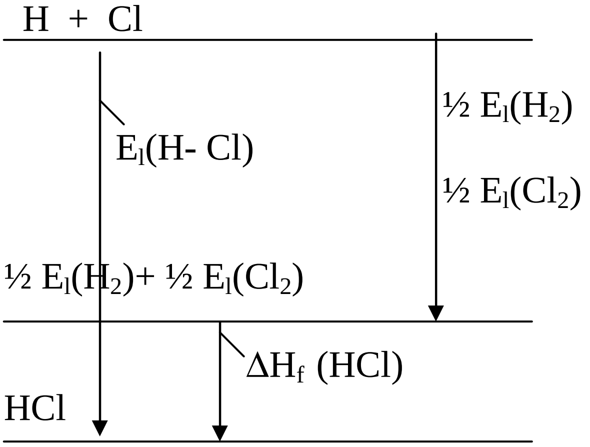
Energie de liaison

Soit la molécule de HCl dont la formation est basée sur la liaison H — Cl ayant comme valeur énergétique $E_l$
En effet, on considère deux voies de sa formation :
-voie à partir des purs
- voie atomique

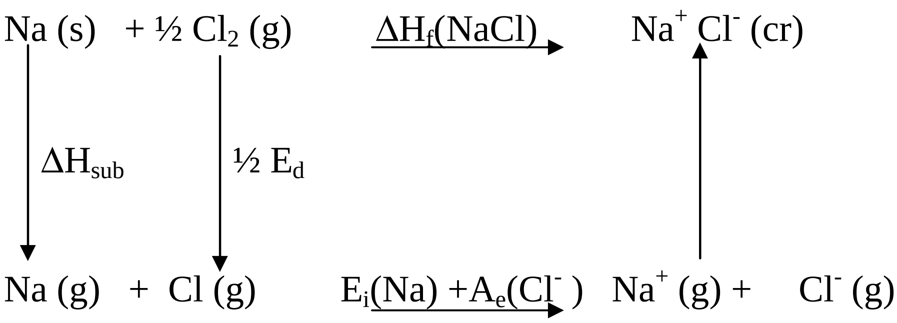


$+E_d(H_2) = - E_l(H_2)$
$+E_d(Cl_2) = - E_l(Cl_2)$
$\Delta H_f$ (HCl) = - 92,3 Kj/mol
$E_l(H_2)$ = - 436 Kj/mol
$E_l(Cl_2)$ = - 242 Kj/mol

$\Delta H_f(HCl) = E_d(H_2) + E_d(Cl_2) + 2E_l(H-Cl)$
$\Delta H_f(HCl) = - E_l(H_2) - E_l(Cl_2) + 2E_l(H-Cl)$
$E_l(H-Cl) = \frac{1}{2}[\Delta H_f(HCl) + E_l(H_2) + E_l(Cl_2)]$
$E_l(H-Cl) = \frac{1}{2}[(-92,3)2 - 436 - 242]$
$E_l(H-Cl)$ = - 431,4 KJ/mol




Energie réticulaire




$E_d$ = +243 KJ/mol
$\Delta H_f(NaCl)$ = - 411 KJ/mol
$\Delta H_{sub}$ = +108 KJ/mol
$E_i(Na)$ = +496 KJ/mol
$A_e(Cl^-)$ = -350 KJ/mol
$\Delta H_f(NaCl) = \Delta H_{sub} + \frac{1}{2} E_d(Cl_2) + E_i(Na) + A_e(Cl^- + E_{ret}(NaCl)$
$E_{ret}(NaCl)$ = - 787 KJ/mol